

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. April 2004 (15.04.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/031438 A1(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C23C 16/04,
16/30, B29C 59/10, F16L 11/12, B05D 7/22, 7/24(74) Anwalt: TESCH, Rudolf; 10, rue du Général Freytag,
F-67390 Marckolsheim (FR).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/010360

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AU, BA,
BB, BR, BZ, CA, CN, CO, CR, CU, CZ, DM, DZ, EC, EE,
EG, GD, GE, HR, ID, IL, IN, IS, JP, KP, KR, LC, LK, LR,
LT, LV, MA, MG, MK, MN, MX, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, SC, SG, SY, TN, TT, UA, US, UZ, VC, VN, YU,
ZA.(22) Internationales Anmeldedatum:
18. September 2003 (18.09.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

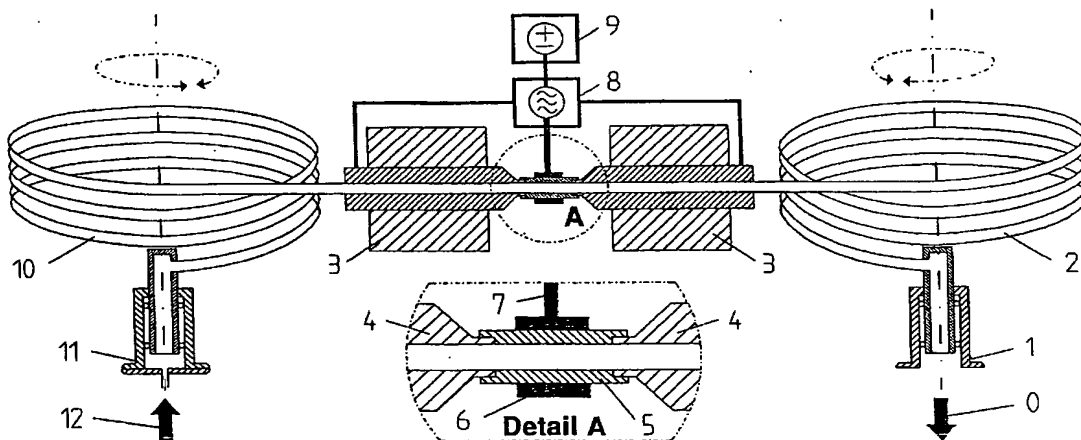
(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 45 459.9 28. September 2002 (28.09.2002) DE
103 05 546.0 11. Februar 2003 (11.02.2003) DE(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).(71) Anmelder und
(72) Erfinder: HISS, Ludwig [DE/DE]; Material Design
GmbH, Eisenbahnstrasse 1, 79346 Endingen (DE).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: INTERNALLY COATED HOLLOW BODY, COATING METHOD AND DEVICE

(54) Bezeichnung: INNENBESCHICHTETE HOHLKÖRPER, BESCHICHTUNGSVERFAHREN UND VORRICHTUNG



(57) Abstract: The invention relates to hollow bodies, whose internal surface is coated, to a coating method and to devices for carrying out said coating method to specifically adapt the physical characteristics, e.g. electrical conductivity, diffusion behaviour or the chemical stability of hollow bodies, such as for example plastic tubes or flexible hoses, by coating their internal surface using a gas plasma to a thickness of between 5 and 1000 nm. The coatings are applied individually or as a sandwich and act bi-directionally. For example said coatings protect a medium in the interior of the hollow body from contamination by the surrounding area and by the material of the wall of the hollow body itself, or protect the surrounding area from the medium with an efficiency that has not previously been achieved, or said coatings prevent the medium from escaping through the wall of the hollow body.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Hohlkörper mit einer Beschichtung der inneren Oberfläche, Verfahren zur Beschichtung sowie Vorrichtungen zur Durchführung des Beschichtungsverfahrens zum Zwecke der gezielten Anpassung der physikalischen Eigenschaften wie z.B. der elektrischen Leitfähigkeit, dem Diffusionsverhalten oder der chemischen Beständigkeit von Hohlkörpern wie z.B. Plastikrohre oder flexible Schläuche durch Beschichtung ihrer

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

inneren Oberfläche über ein Gasplasma mit ca. 5 - 1000 nm dicken Beschichtungen. Die Beschichtungen werden einzeln oder im Sandwich aufgebracht und wirken an der Beschichtungsstelle bidirektional. Derartige Beschichtungen schützen z.B. ein Medium im Innern des Hohlkörpers vor Verunreinigungen aus der Umgebung und dem Material der Hohlkörperwandung selbst oder die Umgebung vor dem Medium im Innern des Hohlkörpers in bislang nicht bekannter Güte bzw. wird ein Entweichen des Mediums durch die Hohlkörperwandung verhindert.

Innenbeschichtete Hohlkörper, Beschichtungsverfahren und Vorrichtung

- Die Erfindung betrifft flexible Hohlkörper mit einer Beschichtung der inneren Oberfläche, Verfahren zur Beschichtung sowie Vorrichtungen zur Durchführung des Beschichtungsverfahrens zum Zwecke der gezielten Anpassung der physikalischen Eigenschaften wie z.B. der elektrischen Leitfähigkeit, dem Diffusionsverhalten oder der chemischen Beständigkeit von Hohlkörpern wie z.B. Plastikrohre oder flexible Schläuche durch Beschichtung ihrer inneren Oberfläche über ein Gasplasma mit ca. 5 – 1000 nm dicken Beschichtungen. Die Beschichtungen werden einzeln oder im Sandwich aufgebracht und wirken an der Beschichtungsstelle bidirektional. Derartige Beschichtungen schützen z.B. ein Medium im Innern des Hohlkörpers vor Verunreinigungen aus der Umgebung und dem Material der Hohlkörperwandung selbst oder die Umgebung vor dem Medium im Innern des Hohlkörpers in bislang nicht bekannter Güte bzw. wird ein Entweichen des Mediums durch die Hohlkörperwandung verhindert.
- 15 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, den Hohlraum eines Plastikrohrs wirkungsvoller als bislang möglich z.B. vor Verunreinigungen zu schützen, also vor dem Austritt von Substanzen aus dem Plastik selbst und vor dem Eindringen von Substanzen aus der Umgebung des Rohrs durch die Wandung des Rohrs hindurch.
- 20 An dieser Abgabe von Plastikanteilen und ihrer mangelhaften Diffusionsdichtigkeit gegen Einflüsse von außen scheiterte bislang die Verwendung von Plastikröhren und -schläuchen z.B. in der Lebensmittelindustrie (Geschmacksveränderung, Oxidation) oder in der Halbleiterindustrie (Transport hochreiner flüssiger oder gasförmiger Substanzen).
- 25 Weiterhin war es auf Basis der schlechten Leckraten (typische Helium-Leckrate Schlauch 1 m lang, 10 mm Aussendurchmesser, 1 mm Wandstärke: $> 10^{-4}$ mbar l s⁻¹) ebenfalls nicht möglich, Substanzen ohne größere Verluste in Plastikschräuchen und -rohren zu transportieren oder zu speichern.

Um das Innere und die Umgebung von Plastikröhren und -schläuchen sowohl vor

der Abgabe von Plastikanteilen als auch vor Einflüssen von und nach außen wirkungsvoll zu schützen, wird seine Innenwandung in einem Plasmaprozess, z.B. mit Si_3N_4 , SiO_2 oder Metalloxiden wie z.B. WO_x (abgeschieden beispielsweise aus SiH_4 , WF_6 , NH_3 , N_2 und O_2) beschichtet.

- 5 Durch Beschichtungssubstanzen wie z.B. WF_6 , CH_4 , PH_3 , B_2H_6 , TiCl_4 , AlCl_3 , AlH_x [Aluminiumhydrid] und andere metallorganische Verbindungen, die gegebenenfalls in einer dem Plasmaprozess vorgelagerten chemischen Reaktion erzeugt werden, können andere Eigenschaften, wie z.B. elektrische Leitfähigkeit im Rohrrinnern, eingestellt werden.
- 10 Mehrere Schichten unterschiedlicher Beschaffenheit übereinander führen zur Einstellung verschiedener Eigenschaften gleichzeitig.

- In der Literatur sind Verfahren beschrieben (z.B. US-A-4 265 276), die durch ein Plasma im Innern einer Plastikröhre Plastikmaterial an ihrer inneren Oberfläche umformen und auf diese Weise vor dem Übergang bestimmter Plastikanteile in
- 15 Flüssigkeiten im Innern des Rohrs schützen. Als Beispiel ist ein Plasmaprozess mit Argon beschrieben, der bei einer Frequenz von 13,56 MHz, einer Leistung von 50 Watt und einem Druck von 1 Torr für die Dauer von 1 min auf die Rohrrinnenwand wirkt.

- Im Rahmen dieser Erfindung durchgeführte Untersuchungen haben jedoch
- 20 gezeigt, dass Plastikrohre, die nach dieser Beschreibung präpariert wurden, keine bessere Helium-Leckrate aufwiesen und deshalb keinen besseren Schutz gegen Eindringen von Verunreinigungen aus der Umgebung des Rohrs bieten als gänzlich unbehandelte Rohre.

- Gegenstände der Erfindung sind daher innenbeschichtete Hohlkörper, Rohre oder
- 25 Schläuche, wobei die Beschichtung ein- oder mehrschichtig sein kann und bevorzugt aus Si_3N_4 , SiO_2 , W, WC, Wsi, Al, Ti und/oder Si-n besteht, sowie Verfahren und Vorrichtungen zur Durchführung der Beschichtungen.

Die Gegenstände der Erfindung werden durch die nachfolgende Beschreibung und Beispiele näher erläutert.

Zur Beschichtung der Innenseite von Plastikschläuchen mit unterschiedlichen Materialien wird die in Fig.1 dargestellte Vorrichtung benutzt.

Als HF-Quelle (8) verbunden mit einer Gleichspannungsquelle (9) (einstellbares Vorspannungspotential an den Elektroden (4, 5) [\pm 0 bis 4000 V]) dient ein
5 Generator mit 13,56 MHz, dessen Leistung zwischen 2 und 200 W eingestellt wird. Um eine kontinuierliche Beschichtung längerer Rohre zu ermöglichen, wird das Rohr in Längsrichtung an der Ringelektrode (6) vorbei gezogen. Die Ringelektrode (6) mit dem Elektrodenanschluss (7) (Verbindung HF- Quelle mit Ringelektrode) wird mit der elektrisch nicht leitenden Elektrodenzentrierhülse (5)
10 rotationssymmetrisch an den Rohrkalibrierhülsen (4) gehalten. Der Gaseinlass (12) erfolgt über eine vakuumdichte Drehdurchführung (11), an die die gaseinlassseitige Schlauchspule (10) angeschlossen wird. Als Beschichtungsdruck wird 0,3 - 15 mbar eingestellt, je nach verwendetem Gas wie z.B. Argon, Wasserstoff, Stickstoff, Helium, SiH_4 , SiH_2Cl_2 , CH_4 , NH_3 , WF_6 , PH_3 ,
15 B_2H_6 , TiCl_4 , AlCl_3 oder AlH_x und Mischungen davon. Die symmetrisch aufgebauten Öfen (3, 4) mit ihren Heizelementen (3) und (für verschiedene Rohrdurchmesser leicht austauschbaren) Rohrkalibrierhülsen (4) können vor Eintritt in den Plasmabereich für eine Vorheizung des Rohrs auf 20 - 400°C sorgen und sind gleichzeitig das Gegenpotential für die Ringelektrode (6). Die
20 Prozessabgase werden entsprechend der Anordnung auf der Gaseingangsseite über die Schlauchspule (2), und die vakuumdichte Drehdurchführung (1) von der gasausgangsseitig angeschlossenen Vakuumpumpe (0) abgesaugt.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung lässt sich durch geeignete Abwandlung auch für die Innenbeschichtung von starren Kunststoffrohren und einseitig offenen
25 Hohlkörpern wie z.B. Getränkeflaschen aus Kunststoff verwenden. Für Rohre werden die Schlauchspulen (2, 10) ersetzt durch einen Linearantrieb, der das Rohr an der Ringelektrode (6) vorbeischiebt. Der Anschluss der Rohrenden erfolgt mit flexiblen Schläuchen zum Gaseinlass (12) und der gasausgangsseitig angeschlossenen Vakuumpumpe (0). Für Getränkeflaschen wird das Gasplasma
30 zwischen der Flascheninnenwandung und einer in die Flasche durch die einseitige Flaschenöffnung eingeführte Hohlelektrode (ersetzt die in der Fig. 1 gezeigte Ringelektrode (6)) erzeugt, die zur Einleitung der Prozessgase mit dem

Gaseinlass (12) verbunden wird. Das HF-Gegenpotential bildet eine teilbare, leitfähige Elektrode mit dem Abbild der Flaschenaussenkontur. Ebenfalls über die einseitige Flaschenöffnung gelangen zwischen der Hohlelektrode und der Flaschenanschlusssinnenwand die Prozessabgase zur gasausgangsseitig angeschlossenen Vakuumpumpe (0).

Die mit der erfindungsgemäßen Vorrichtung der Fig. 1 gezielt hergestellten Schichteigenschaften können auf ihre charakteristischen Eigenschaften, wie Diffusionsdichtigkeit, Leitfähigkeit, Rissbildung, Haftfähigkeit und Biegegewichselfestigkeit untersucht werden, wie es nachfolgend beispielhaft beschrieben ist.

Die zur Erzielung von erhöhter Diffusionsdichtigkeit mit unterschiedlichen Bedingungen beschichteten Plastikrohre / -schläuche werden mittels Helium-Lecktest-Methode untersucht. Dazu wird der Schlauch in ein umhüllendes "Koaxialaussenrohr" eingedichtet und mittels vakuumdichter Armaturen an eine Lecktestapparatur angeschlossen. Der Zwischenraum zwischen "Koaxialaussenrohr" und der zu prüfenden Schlauchoberfläche wird mit Helium geflutet. Der Heliumnachweis erfolgt im Schlauchinnenraum mit einem mengengeeichten Heliummassenspektrometer. Mit dieser Anordnung kann die Heliumdiffusion durch die Rohrwandung des Prüflings ohne störende Nebeneinflüsse (z.B. Undichtigkeit der Anschlussarmaturen) geprüft werden.

Um ionisierende Eigenschaften (dabei kann es zu elektrischen Entladungen in gasdurchströmten Rohren kommen) von nichtleitenden Schlauch- / -rohrleitungen für Gase zu vermeiden werden unterschiedliche, elektrisch leitende Schichten wie z.B. n-dotiertes Silizium, Wolfram, Wolframsilizid, Wolframkarbid oder andere leitfähig abscheidbare Schichten angewandt. Die elektrische Leitfähigkeit wird mit einer Widerstandsmessung mittels zweier auf die zu prüfende Schicht aufgesetzter Prüfspitzen ermittelt.

Durch unterschiedliche Ausdehnungskoeffizienten und Elastizitätsmodule zwischen Schlauch- und Rohrleitungsmaterialien und den Beschichtungen entstehen Rissbildungen und Schichtablösungen. Die Rissbildung während der

Beschichtung kann durch die Beschichtungsparameter beeinflusst und optimiert werden. Rissbildung und Haftfähigkeit am fertig beschichteten Schlauch werden mit einer Biegewechselprüfung getestet. Dazu wird der Schlauch 1000-fach in einer Ebene um jeweils $\pm 90^\circ$ mit $r = 15 d$ (Beispiel: 10 mm Aussendurchmesser = 5 150 mm) gebogen. Im Laufe der Untersuchungen wurde festgestellt, dass für Einschichtsysteme eine Prüfung mittels der Helium-Lecktestmethode ausreichend ist, denn bereits geringste Rissbildungen und Schichtablösungen sind auf Grund der erhöht auftretenden Heliumleckrate nachweisbar.

Bei Mehrschichtverbundsystemen wird zusätzlich mit dem Licht- und 10 Rasterelektronenmikroskop auf Risse inspiziert.

Mit den nachfolgend beschriebenen Beispielen wird der Erfindungsgegenstand näher erläutert.

Mit der in Fig. 1 dargestellten Apparatur wurden die inneren Oberflächen von Plastikrohren aus PTFE, PFA, LD-PE, PA, HD-PE, PU, PVDF, MFA und FEP mit 15 einem Durchmesser aussen/innen von 10/8 mm mit einem Plasma aus SiH_4 , NH_3 und N_2 beschichtet. Die Frequenz der HF-Quelle lag bei 13,56 MHz und 27,12 MHz, ihre Leistung bei 100 Watt. Als Druck im Innern der Plastikrohre wurde 1,7 mbar (gemessen am Vakuumpumpenausgang) gewählt, die Zuggeschwindigkeit betrug 1 m/min. Die aus dem beschriebenen Versuch resultierende Schicht wurde 20 auf Basis ihrer Eigenschaften als Si_3N_4 (Siliziumnitrid) - Schicht identifiziert. In anderen Gaszusammensetzungen können z.B. Glas-, Wolframkarbid-, Wolframsilizid-, n-leitende Silizium-, Wolfram-, Aluminium- und Titanbeschichtungen hergestellt werden.

Beispielhafte Ergebnisse für Plastikschräuche nach einer Behandlung mit der o.g. 25 im Stand der Technik vorgeschlagenen Methode und erfindungsgemäßen Einzelbeschichtungen mit Siliziumnitrid (Si_3N_4), die verwendete Vorheiztemperatur und die erzielten Leckraten und elektrischen Widerstände sind in nachfolgender Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1

Proband	Temperatur Beschichtung [°C]	He-Leckrate unbehandelt [mbar l s ⁻¹ m ⁻¹]	He-Leckrate behandelt [mbar l s ⁻¹ m ⁻¹]	Elektrischer Widerstand [Ω m ⁻¹]
PTFE Argonplasma	22	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	∞
PTFE	200	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$3,6 \cdot 10^{-5}$	∞
PFA	200	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	∞
LD-PE	40	$9 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-7}$	∞
PA	40	$7 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-7}$	∞
PVDF	40	$2 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-8}$	∞

Die Ergebnisse für Plastikschläuche mit erfindungsgemäßen Einzelbeschichtungen mit Siliziumdioxid (SiO₂, Glas), die verwendete Vorheiztemperatur und die erzielten Leckraten und elektrischen Widerstände sind in nachfolgender Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2

Proband	Temperatur Beschichtung [°C]	He-Leckrate unbehandelt [mbar l s ⁻¹ m ⁻¹]	He-Leckrate behandelt [mbar l s ⁻¹ m ⁻¹]	Elektrischer Widerstand [Ω m ⁻¹]
PTFE	200	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	∞
LD-PE	40	$9 \cdot 10^{-5}$	$8,5 \cdot 10^{-6}$	∞

Die Ergebnisse für Plastikschläuche mit erfindungsgemäßen Einzelbeschichtungen mit Wolframoxid (W₀), die verwendete Vorheiztemperatur und die erzielten Leckraten und elektrischen Widerstände sind in nachfolgender Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3

Proband	Temperatur Beschichtung [°C]	He-Leckrate unbehandelt [mbar l s ⁻¹ m ⁻¹]	He-Leckrate behandelt [mbar l s ⁻¹ m ⁻¹]	Elektrischer Widerstand [Ω m ⁻¹]
LD-PE	40	$9 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-7}$	∞

Die Ergebnisse für Plastikschräuche mit erfindungsgemäßen Einzelbeschichtungen mit Wolfram, die verwendete Vorheiztemperatur und die
 5 erzielten Leckraten und elektrischen Widerstände sind in nachfolgender Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4

Proband	Temperatur Beschichtung [°C]	He-Leckrate unbehandelt [mbar l s ⁻¹ m ⁻¹]	He-Leckrate behandelt [mbar l s ⁻¹ m ⁻¹]	Elektrischer Widerstand [Ω m ⁻¹]
LD-PE	50	$9 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-7}$	$< 10^6$

Die Ergebnisse für Plastikschräuche mit erfindungsgemäßen Einzelbeschichtungen mit Wolframsilizid (WSi), die verwendete
 10 Vorheiztemperatur und die erzielten Leckraten und elektrischen Widerstände sind in nachfolgender Tabelle 5 dargestellt.

Tabelle 5

Proband	Temperatur Beschichtung [°C]	He-Leckrate unbehandelt [mbar l s ⁻¹ m ⁻¹]	He-Leckrate behandelt [mbar l s ⁻¹ m ⁻¹]	Elektrischer Widerstand [Ω m ⁻¹]
PTFE	200	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$< 10^5$

Die Ergebnisse für Plastikschläuche mit erfindungsgemäßen Einzelbeschichtungen mit Wolframkarbid (WC), die verwendete Vorheiztemperatur und die erzielten Leckraten und elektrischen Widerstände sind in nachfolgender Tabelle 6 dargestellt.

5

Tabelle 6

Proband	Temperatur Beschichtung [°C]	He-Leckrate unbehandelt [mbar l s ⁻¹ m ⁻¹]	He-Leckrate behandelt [mbar l s ⁻¹ m ⁻¹]	Elektrischer Widerstand [Ω m ⁻¹]
PTFE	200	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$< 10^6$

Die Ergebnisse für Plastikschläuche mit erfindungsgemäßen Einzelbeschichtungen mit n-dotiertem Silizium (Si-n), die verwendete Vorheiztemperatur und die erzielten Leckraten und elektrischen Widerstände sind in nachfolgender Tabelle 7 dargestellt.

10

Tabelle 7

Proband	Temperatur Beschichtung [°C]	He-Leckrate unbehandelt [mbar l s ⁻¹ m ⁻¹]	He-Leckrate behandelt [mbar l s ⁻¹ m ⁻¹]	Elektrischer Widerstand [Ω m ⁻¹]
PTFE	200	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$< 10^5$

Die nach dieser Erfindung beschichteten Plastikrohre weisen nach ersten Untersuchungen gemäß der angeführten Beispiele eine gegenüber unbeschichteten Vergleichsrohren und gegenüber dem oben genannten Stand der Technik behandelten Rohren mit einer Einzelschicht Siliziumnitrid (Si₃N₄) eine um das ca. 30-100-fach verbesserte Diffusionsdichtigkeit für He-Atome auf.

15

Der Nachweis der durchgängigen elektrischen Leitfähigkeit nach der aufgezeigten Biegewechselmethode konnte ebenfalls geführt werden.

Die Schichtdicke und deren Gleichmässigkeit nach dem erfindungsgemässen Verfahren im Schlauch / Rohr lässt sich für den Fachmann leicht mittels der Kalibrierbohrung in der Rohrkalibrierhülse (4), der Ringelektrode (6), der Elektrodenzentrierhülse (5) und weiterer Parameter wie Beschichtungsdruck, Temperatur, HF-Leistung und Gaszusammensetzung optimieren. Es ist dadurch die Herstellung reproduzierbarer Produkte möglich, was für die industrielle Anwendung Voraussetzung ist. Bei flexiblen oder starren Schläuchen oder Rohren kann beispielsweise die Schichtdicke mit der erfindungsgemässen Vorrichtung mittels der Zuggeschwindigkeit ohne Veränderung aller anderen Parameter sehr leicht eingestellt werden.

Die Versuchsergebnisse der vorliegenden Erfindung zeigen, dass im Innern von Hohlräumen Schichten mit unterschiedlichen Eigenschaften in einem Gasplasma abgeschieden werden können. Abhängig vom zu beschichtenden Material und dem beschichteten Material steigt z.B. die Diffusionsdichtigkeit mit steigender Schichtdicke der abgeschiedenen Schicht an und fällt danach auf Grund auftretender Rissbildungen wieder ab. Analoges gilt auch für die elektrische Leitfähigkeit. Die beispielhaft gezeigten Verbesserungen der Leckraten, die Möglichkeit elektrisch leitfähig zu beschichten und die chemische Beständigkeit von Rohrinnenoberflächen gezielt mittels geeignetem Beschichtungsmaterial einzustellen eröffnet vollkommen neue Anwendungsspektren für Kunststoffrohre und -schläuche. Insbesondere Verbundschichten (d.h. mehrlagig nacheinander aufgetragene Schichten), z.B. Plastikschlauch-Innenwand – Wolfram – Si_3N_4 (Siliziumnitrid) erhöhen in Summe den Diffusionswiderstand weit über den oben genannten Faktor von Einzelschichten hinaus, sind elektrisch leitfähig und besitzen eine sehr hohe Abriebfestigkeit und chemische Beständigkeit.

Bezugszeichenliste:

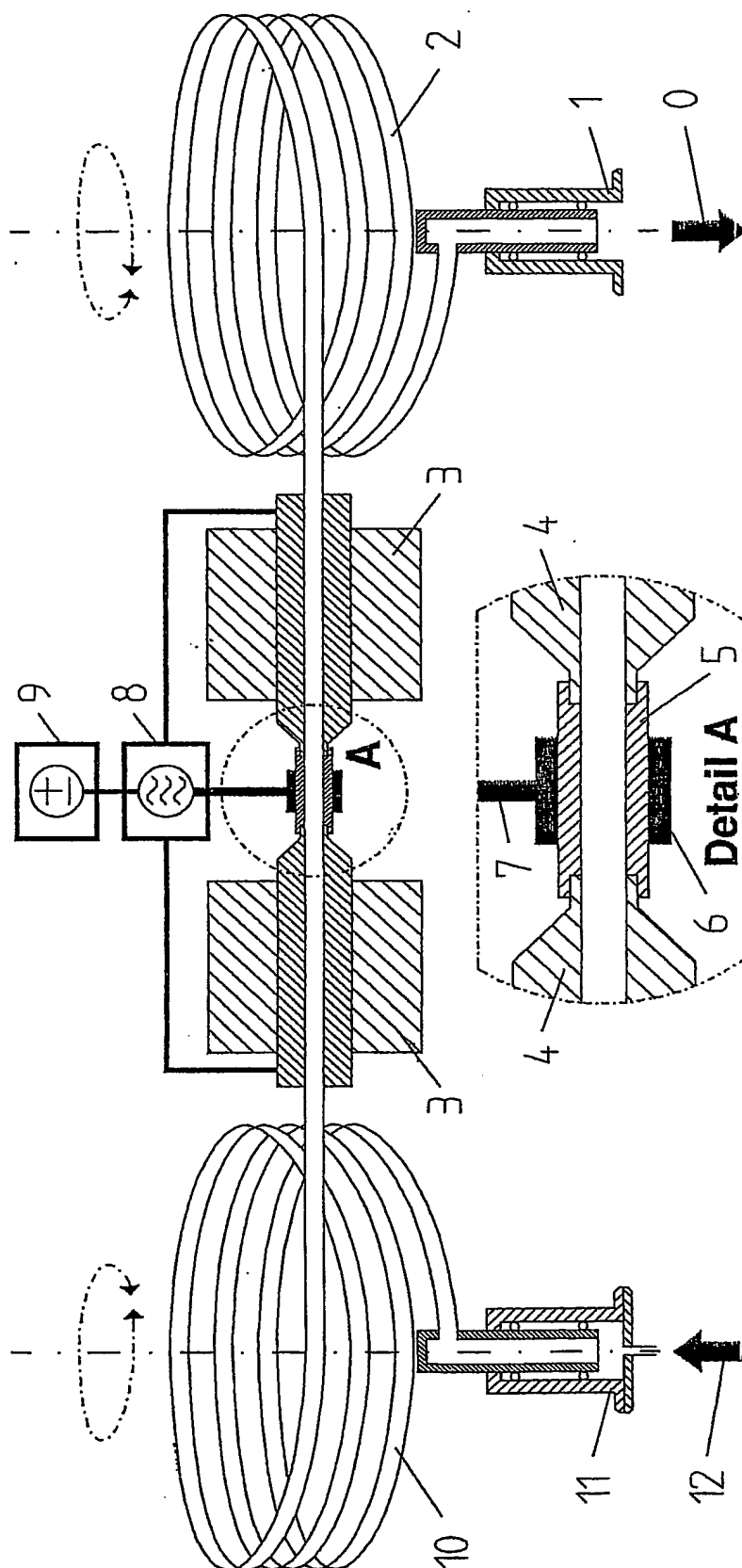
	0	Vakuumanschluss
	1	vakumdichte Durchführung
	2	Schlauchspule bzw. bzw. Schlauchhalterung
5	3	Heizelement
	4	Kalibrierhülse
	5	Elektrodenzentrierhülse
	6	Ringelektrode
	7	Elektrodenanschluss
10	8	Hochfrequenzquelle
	9	Gleichspannungsquelle
	10	Schlauchspule bzw. bzw. Schlauchhalterung
	11	Drehdurchführung
	12	Gaseinlass

Patentansprüche

1. Innenbeschichtete Hohlkörper, Rohre oder Schläuche.
2. Gegenstände gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung ein- oder mehrschichtig ist.
- 5 3. Gegenstände gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtungen aus Si_3N_4 , SiO_2 , W, WC, WSi, Si-n, WO_3 , Al, Ti und/oder anderen Metallen beziehungsweise Metalloxiden bestehen.
- 10 4. Gegenstände gemäß Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Material der innenbeschichteten Hohlkörper, Rohre oder Schläuche ausgewählt ist aus den Kunststoffen PTFE, PFA, LD-PE, PA, HD-PE, PU, PVDF, MFA, FEP oder sämtlichen Gummiarten.
- 15 5. Verfahren zur Beschichtung von Kunststoffrohren oder -schläuchen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet dass der zu beschichtende Gegenstand an einer Ringelektrode (6) verbunden mit einer HF-Quelle (8) und einer Gleichspannungsquelle (9) unter gleichzeitiger Beheizung mit Heizelementen (3) vorbei gezogen wird, wobei an einem Rohrende durch übliche Geräte und Verfahren ein Vakuum erzeugt wird und am anderen Rohrende ein für das Beschichtungsverfahren geeignetes Gas eingeleitet wird.
- 20 6. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das zur Beschichtung verwendete Gas ausgewählt ist aus Argon, Wasserstoff, Stickstoff, Helium, SiH_4 , SiH_2Cl_2 , CH_4 , NH_3 , PH_3 , B_2H_6 , WF_6 , TiCl_4 , AlCl_3 , AlH_x oder Mischungen davon.
- 25 7. Vorrichtung zur Innenbeschichtung von Gegenständen gemäß Anspruch 1, bestehend aus HF-Quelle (8) verbunden mit einer Gleichspannungsquelle (9), einer Ringelektrode (6), einer Rohr-/Schlauchführung (10), Vakuumeinrichtung (0) und Gaseinlass (12).

- 5 8. Vorrichtung zur Innenbeschichtung von Gegenständen mit nur einer Öffnung, bestehend aus HF-Quelle (8) verbunden mit einer Gleichspannungsquelle (9), einer Hohlelektrode, die zur Einleitung der Prozessgase mit dem Gaseinlass (12) verbunden ist, einer Rohr-/Schlauchführung (10), Vakuumeinrichtung (0) und Gaseinlass (12).

FIG. 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/10360

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C23C16/04 C23C16/30 B29C59/10 F16L11/12 B05D7/22
B05D7/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C23C F16L B29C B05D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, IBM-TDB

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 531 060 A (FAYET PIERRE ET AL) 2 July 1996 (1996-07-02) the whole document	1-4
A	US 4 692 347 A (YASUDA HIROTSUGA K) 8 September 1987 (1987-09-08) figure 1	5-8
A	WO 01 05020 A (TOKYO ELECTRON LTD ; JOHNSON WAYNE L (US); WEST LEONARD G (US)) 18 January 2001 (2001-01-18) page 19, line 17-22; figure 5	5-8
A	GB 2 264 617 A (ATOMIC ENERGY AUTHORITY UK) 1 September 1993 (1993-09-01) the whole document	5-8
	-/--	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *8* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 March 2004

Date of mailing of the international search report

09/03/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Castagné, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/10360

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 745 149 B (NEOMECS INC) 4 December 1996 (1996-12-04) the whole document ---	5-8
A	DE 31 16 026 A (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG) 18 November 1982 (1982-11-18) the whole document ---	1-8
A	US 4 488 954 A (KOBAYASHI HIROAKI ET AL) 18 December 1984 (1984-12-18) the whole document -----	5-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/10360

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5531060	A	02-07-1996	CH 687601 A5 DE 19502103 A1 JP 7257584 A	15-01-1997 10-08-1995 09-10-1995
US 4692347	A	08-09-1987	NONE	
WO 0105020	A	18-01-2001	CN 1365534 T EP 1203441 A1 JP 2003509837 T TW 494708 B WO 0105020 A1 US 2002125223 A1	21-08-2002 08-05-2002 11-03-2003 11-07-2002 18-01-2001 12-09-2002
GB 2264617	A	01-09-1993	NONE	
EP 0745149	B	04-12-1996	US 6022602 A AU 1734595 A DE 69502185 D1 DE 69502185 T2 EP 0745149 A1 AT 165400 T CA 2181915 A1 WO 9520688 A1	08-02-2000 15-08-1995 28-05-1998 19-11-1998 04-12-1996 15-05-1998 03-08-1995 03-08-1995
DE 3116026	A	18-11-1982	DE 3116026 A1	18-11-1982
US 4488954	A	18-12-1984	JP 58157829 A CA 1197810 A1 DE 3378359 D1 EP 0089124 A2	20-09-1983 10-12-1985 08-12-1988 21-09-1983

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

International Aktenzeichen

PCT/EP 03/10360

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C23C16/04 C23C16/30 B29C59/10 F16L11/12 B05D7/22
B05D7/24

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C23C F16L B29C B05D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, IBM-TDB

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
X	US 5 531 060 A (FAYET PIERRE ET AL) 2. Juli 1996 (1996-07-02) das ganze Dokument	1-4
A	US 4 692 347 A (YASUDA HIROTSUGA K) 8. September 1987 (1987-09-08) Abbildung 1	5-8
A	WO 01 05020 A (TOKYO ELECTRON LTD ; JOHNSON WAYNE L (US); WEST LEONARD G (US)) 18. Januar 2001 (2001-01-18) Seite 19, Zeile 17-22; Abbildung 5	5-8
A	GB 2 264 617 A (ATOMIC ENERGY AUTHORITY UK) 1. September 1993 (1993-09-01) das ganze Dokument	5-8
	--- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

3. März 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

09/03/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Castagné, C

INTERNATIONALER FORSCHENBERICHT

Internationaler Aktenzeichen

PCT/EP 03/10360

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 745 149 B (NEOMECS INC) 4. Dezember 1996 (1996-12-04) das ganze Dokument ----	5-8
A	DE 31 16 026 A (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG) 18. November 1982 (1982-11-18) das ganze Dokument ----	1-8
A	US 4 488 954 A (KOBAYASHI HIROAKI ET AL) 18. Dezember 1984 (1984-12-18) das ganze Dokument -----	5-8

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationaler Aktenzeichen

PCT/EP 03/10360

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5531060	A	02-07-1996	CH 687601 A5 DE 19502103 A1 JP 7257584 A	15-01-1997 10-08-1995 09-10-1995
US 4692347	A	08-09-1987	KEINE	
WO 0105020	A	18-01-2001	CN 1365534 T EP 1203441 A1 JP 2003509837 T TW 494708 B WO 0105020 A1 US 2002125223 A1	21-08-2002 08-05-2002 11-03-2003 11-07-2002 18-01-2001 12-09-2002
GB 2264617	A	01-09-1993	KEINE	
EP 0745149	B	04-12-1996	US 6022602 A AU 1734595 A DE 69502185 D1 DE 69502185 T2 EP 0745149 A1 AT 165400 T CA 2181915 A1 WO 9520688 A1	08-02-2000 15-08-1995 28-05-1998 19-11-1998 04-12-1996 15-05-1998 03-08-1995 03-08-1995
DE 3116026	A	18-11-1982	DE 3116026 A1	18-11-1982
US 4488954	A	18-12-1984	JP 58157829 A CA 1197810 A1 DE 3378359 D1 EP 0089124 A2	20-09-1983 10-12-1985 08-12-1988 21-09-1983